



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-250580

(P 2 0 0 1 - 2 5 0 5 8 0 A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001. 9. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H01M 10/36

C04B 35/547

識別記号

F I

H01M 10/36

C04B 35/00

テ-マコード (参考)

Z 4G030

T 5H029

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願2000-60119 (P 2000-60119)

(22) 出願日 平成12年3月6日 (2000. 3. 6)

(71) 出願人 399017692

辰巳砂 昌弘

大阪府堺市大美野128-16

(72) 発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市大美野128-16

(72) 発明者 森本 英行

大阪府堺市中百舌鳥町6丁833 ニューコ  
ート小林2G号

(72) 発明者 林 晃敏

大阪府藤井寺市小山7-12-4

(72) 発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台2-7-1

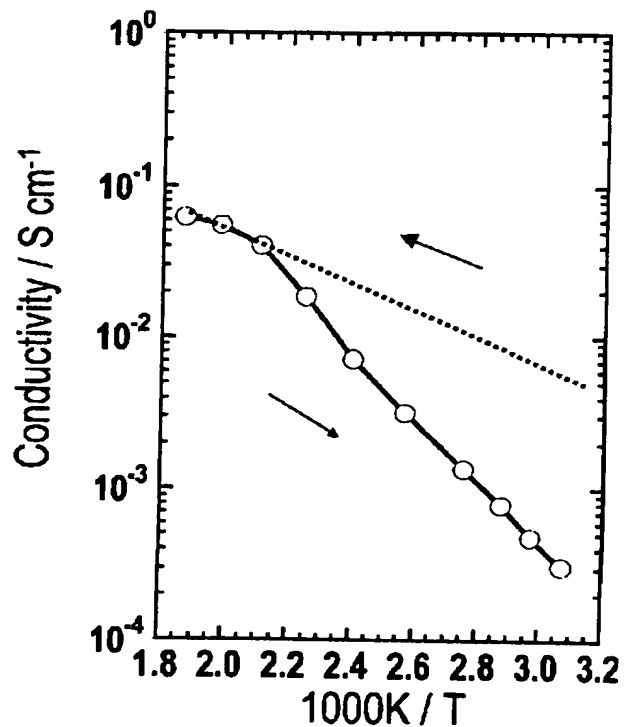
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高リチウムイオン伝導性硫化物セラミックスおよびこれを用いた全固体電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウムイオン伝導性および分解電圧の高い硫化物セラミックスを提供することを目的とする。

【構成】  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  を主成分とし、モル%表示で  $\text{Li}_2\text{S}$  82.5~92.5、 $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5~17.5の組成を有する結晶性硫化物は、高いリチウムイオン伝導性を示す。その際、高温安定相が、極めて高いリチウムイオン伝導性を示すことより有効である。本発明により、優れたリチウムイオン二次電池用固体電解質を提供することができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  を主成分とし、モル％表示で  $\text{Li}_2\text{S}$  82.5～92.5、 $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5～17.5の組成を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項2】 前記組成範囲の中で特にモル比で  $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 7$  の組成（組成式： $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ）であることを特徴とするリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項3】  $\text{P}_2\text{S}_5$  の一部を  $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$  から選ばれる一種類以上の成分で置換固溶することを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項4】 前記硫化物セラミックスを得るための焼成温度が、600～700℃の範囲であること特徴とする請求項1～3記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項5】 前記硫化物セラミックスを得るための焼成雰囲気、真空下であることを特徴とする請求項1～4記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項6】 焼成後に急冷することを特徴とする請求項1～5記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項7】 前記硫化物セラミックスが、立方晶系であることを特徴する請求項1～6記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項8】 前記硫化物セラミックスが、高温安定相を含むことを特徴とする請求項1～7記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項9】 前記硫化物セラミックスが、低温安定相を含むことを特徴とする請求項1～7記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項10】 前記硫化物セラミックスが、高温安定相と低温安定相の両方を含むことを特徴とする請求項1～7記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項11】 前記硫化物セラミックスの分解電圧が、少なくとも5V以上であることを特徴とする請求項1～10記載のリチウムイオン伝導性硫化物セラミックス。

【請求項12】 請求項1～11記載の高リチウムイオン伝導性硫化物セラミックスを固体電解質に使用することを特徴とする全固体リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明の結晶質固体は、極めて高いリチウムイオン伝導性硫化物セラミックスを提供するとともに5V以上の高電圧で作動する全固体リチウム二次電池を構成できる。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン伝導性を示す固体材料には、有機ポリマー、ガラス、セラミックスなどがある。これらを、電池用材料として使用することで、リチウム電池の液漏れおよび発火・爆発の発生を防止できる。しかしながら、固体であるために室温付近での伝導度が低く、室温で作動する優れた全固体電池を構成することが困難となる問題点がある。また、伝導度の高い  $\text{Li}_7\text{N}$  をベ

ースとする結晶では、低い分解電圧のため3V以上で作動する全固体リチウム二次電池を構成することができない。

## 【0003】

【発明が解決しようという課題】 室温付近でも高いリチウムイオン伝導性を示し、かつ高い分解電圧を持つセラミックスである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  を主成分とし、モル％表示で  $\text{Li}_2\text{S}$  82.5～92.5、 $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5～17.5の組成範囲で混合し、その混合物を焼成することで高リチウムイオン伝導性セラミックスとなり、それを固体電解質に用いることで、高性能な高エネルギー密度全固体リチウム二次電池を構成できる。

## 【0005】

【作用】 本発明では、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  を主成分とし、モル％表示で  $\text{Li}_2\text{S}$  82.5～92.5、 $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5～17.5の組成範囲で混合し、固相反応させることで、高リチウムイオン伝導性硫化物セラミックスとなる。

## 【0006】

【実施例1】 出発原料である  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  をモル比で7:1に乾燥窒素雰囲気下で混合し、その混合粉末を一端閉管の石英管に投入し、真空封入した。なお、石英管の内側をあらかじめカーボンコートすることで、混合物との反応を避けた。これを、焼成炉に投入し、室温からゆっくりと温度を上げて行き、600℃に達したところで20時間保持し、固相反応させた。その後、急冷することで目的とするセラミックスを合成した。

【0007】 その試料の粉末X線回折を行うことで、結晶相について調べた。図1に回折パターンを示す。主に立方晶系（格子定数  $a=9.96\text{\AA}$ ）の硫化物結晶  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  が得られたことがわかる。

【0008】 この試料に対して、室温から500℃までの温度範囲で示差熱分析を行ったところ、図2に示すように一回目の昇温時には、熱の出入りはないことがわかる。これに対して、一回目の降温時に明瞭な発熱ピークおよび二回目の昇温時には吸熱ピークが観察された。このような結果より、150～200℃の間で相転移することがわかった。すなわち、硫化物セラミックス  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  には、高温相と低温相が存在する。よって、固相反応終了後に急冷することで、室温で高温相を安定化できることを意味している。

【0009】 この粉末試料をペレット状に加圧成形後、電極としてカーボンペーストを塗布し、交流二端子法により電気伝導度測定を行った。なお測定は、室温から250℃付近の温度範囲で、昇降温させながら行った。図3には、伝導度の温度依存性を示す。その伝導度は、測定温度範囲でアレニウスの式に従って変化し、室温での値は、約  $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  と極めて高いことがわかる。降温時には、170℃付近で屈曲が見られ、高温相より伝導度の

低い低温相へと変化している。このような結果は、上記の合成法により高リチウムイオン伝導相である高温相を室温まで凍結できたことによるものである。室温から相転移以下の温度（170℃）で伝導度測定を繰り返したところ、図3に見られる伝導度の低下は観察されず、測定温度範囲で極めて高い伝導度を示した。

【0010】 また、緻密な焼結体を作製することで、 $10^{-1} \text{Scm}^{-1}$  オーダー以上の極めて高いリチウムイオン伝導性硫化物セラミックスの得られることがわかった。

【0011】

【実施例2】 実施例1と同様の方法で合成した硫化物セラミックス $\text{Li}_7\text{PS}_6$ を粉砕して固体電解質に用いる全固体電池を構成した。正極には、コバルト酸リチウム、負極に

は、インジウム金属を使用した。電流密度 $50 \mu \text{Acm}^{-2}$ で、定電流充放電測定を行ったところ、充放電可能であった。また、充放電効率も100%であり優れたサイクル特性を示すことがわかった。よって、本発明の硫化物セラミックスが、全固体リチウム二次電池の固体電解質としてし、使用可能であることが明らかとなった。

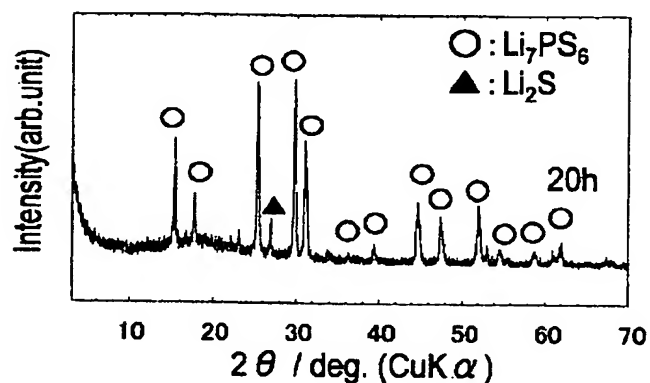
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の硫化物セラミックス $\text{Li}_7\text{PS}_6$ のX線回折パターンを示す図。

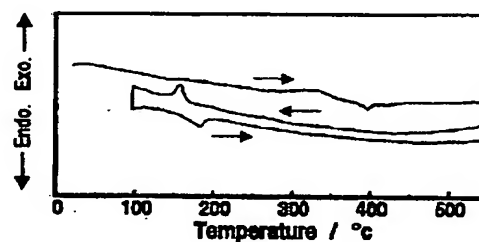
10 【図2】 硫化物セラミックス $\text{Li}_7\text{PS}_6$ の示差熱分析の結果を示す図。

【図3】 硫化物セラミックス $\text{Li}_7\text{PS}_6$ の伝導度の温度依存性を示す図。

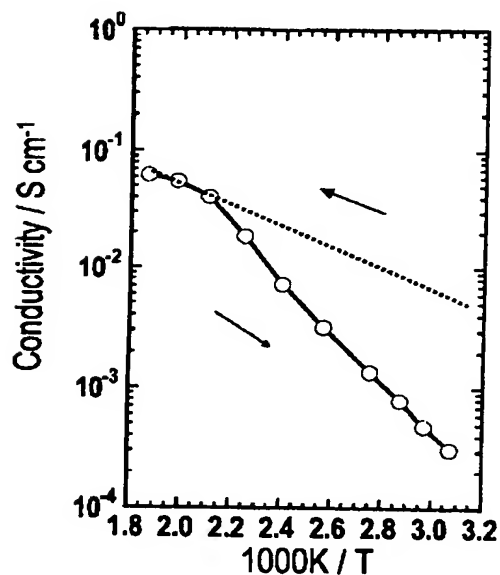
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA55 BA03 CA01 GA01 GA24  
GA27  
5H029 AJ12 AJ15 AK03 AL11 AM12  
AM14 BJ03 BJ12 CJ02 CJ28  
DJ09 DJ17 EJ08 HJ02 HJ14  
HJ18



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001250580 A**(43) Date of publication of application: **14.09.01**

(51) Int. Cl.

**H01M 10/36**  
**C04B 35/547**
(21) Application number: **2000060119**(22) Date of filing: **06.03.00**(71) Applicant: **TATSUMISUNA MASAHIRO**
 (72) Inventor: **TATSUMISUNA MASAHIRO**  
**MORIMOTO HIDEYUKI**  
**HAYASHI AKITOSHI**  
**MINAMI TSUTOMU**

(54) **SULFIDE CERAMICS WITH HIGH LITHIUM ION CONDUCTIVITY AND ALL SOLID CELL USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide sulfide ceramics of high lithium ion conductivity and decomposition voltage.

SOLUTION: The solid electrolyte for a lithium ion secondary cell is composed of Li<sub>2</sub>S and P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> as a main component, where a crystalline sulfide in which Li<sub>2</sub>S of mole % of 82.5-92.5 and P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> of mole % of 7.5-17.5 are comprised, shows a high lithium ion conductivity. Here, the higher-temperature stable phase shows very high lithium ion conductivity.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

